

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



-4- (WPAT)

AN - 68-70174P/00 (70174P)

XR - API 6812195

TI - Liquid crystal phase crystal nucleating agents poly

DC - A17 E14

PA - (EAST ) EASTMAN KODAK CO

NP - 7

PN - FR1450982-A 00.01.00 (6800)

DE1544851-B 00.01.00 (7329)

CA-769108-A 00.01.00 (6801)

US3408341-A 00.01.00 (6801)

GB1126203-A 00.01.00 (6801)

J68024528-B 00.01.00 (6801) {JP}

DE1544851-A 70.05.27 (8426)

LA - E

PR - 64.10.21 64US-405586

IC - C08F-029/02

AB - (FR1450982)

Heterogenous crystal-nucleating agents, such as metal salts, are known, but have disadvantages and are difficult to disperse evenly. It has now been found that compounds having a 'liquid crystal' phase will act as crystal-nucleating agents when added to crystallisable poly-alpha-olefines, giving products of improved transparency, rigidity and higher heat-distortion temperatures, etc. Of the large number of 'liquid crystals' available (a 3-page list is given) the preferred ones are the amine salts of a substituted benzoic acid:- (R-COO) - (Amine-H) + where R is an alkylphenyl radical and (Amine-H)+



**Offenlegungsschrift 1544 851**

Aktenzeichen: P 15 44 851.8 (E 30279)

Anmeldetag: 14. Oktober 1965

Offenlegungstag: 27. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 21. Oktober 1964

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 405586

Bezeichnung: Formmassen aus Poly- $\alpha$ -olefinen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Wolff, Dr.-Ing. W.; Bartels, H.; Brandes, Dr. I.; Patentanwälte,  
7000 Stuttgart und 8000 München

Als Erfinder benannt: Joyner, Frederick Blount; Cash jun., George Osborne;  
Kingsport, Tenn. (V. St. A.)

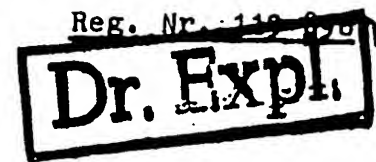
Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 12. 8. 1969  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

PATENTANWALTER 1544851  
DR.-ING. WOLFF, H. BARTELS,  
DR. BRANDES, DR.-ING. HELD 17/25/49

XXXXXXXXXX 31. Aug. 1965

XXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXX

8 München 22  
Thierschstraße 8/III  
Telefon: 29 32 97



Eastman Kodak Company, 343 State Street, Rochester,  
Staat New York, Vereinigte Staaten von Amerika

---

Formmassen aus Poly- $\alpha$ -olefinen

---

Die Erfindung bezieht sich auf Formmassen aus Poly- $\alpha$ -olefinen mit einem Gehalt an Kristallisationsbeschleunigern.

Wird ein kristallisierbares oder im festen Zustand teilweise kristallines Poly- $\alpha$ -olefin, wie z.B. Polyäthylen, Polypropylen usw. aus der Schmelze abkühlen gelassen, so tritt unterhalb der als Kristallisationstemperatur bezeichneten Temperatur Kristallisation ein. Die Geschwindigkeit, mit der sich in der unterkühlten Schmelze Kristalle bilden, wird durch die Bildungsgeschwindigkeit von sog. Kristallisationszentren- oder -keimen und die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Keime bestimmt. Die Größe der erhaltenen Kristalle oder Kristallite hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit ab, welche wiederum von der Abkühlungsgeschwin-

000022/1048

BAD ORIGINAL

digkeit der Schmelze des Polyolefins und der Zahl der vorhandenen Keime abhängt. Langsames Abkühlen und wenige Keime in der erstarrenden Polyolefinschmelze begünstigen die Entstehung verhältnismäßig großer Kristallite.

Fällt Licht auf oder durch einen aus einem derartigen Polyolefin gebildeten Körper, so wird es von den Aggregaten solcher Kristallite oder sog. Sphärolithen reflektiert und gebrochen. Es tritt somit eine Dispersion des Lichts ein und das betreffende Polyolefin erscheint daher, je nach der Dicke des Körpers, weiß oder trübe.

Wird das Polyolefin demgegenüber aus der Schmelze rasch abgekühlt oder abgeschreckt, so tritt schnelles Kristallisieren des Polyolefins unter Bildung von Sphärolithen von derartig kleinen Abmessungen ein, daß diese den Durchgang von sichtbarem Licht nicht nennenswert beeinträchtigen können, d.h. ein aus einem derartigen Polyolefin bestehender Körper ist verhältnismäßig klar durchsichtig. Ein durch Abschrecken erhaltenes Poly- $\alpha$ -olefin besitzt jedoch den großen Nachteil eines niedrigen Kristallinitätsgrades, wodurch viele mechanische Eigenschaften verschlechtert werden. Läßt man andererseits ein durch Abschrecken erhaltenes Polyolefin in größerem Umfang weiter kristallisieren, so nehmen die Sphärolithe an Größe zu und das Polyolefin verliert bei einem bestimmten

Kristallinitätsgrad seine Lichtdurchlässigkeit.

Es ist bekannt, Poly- $\alpha$ -olefinen heterogene, feste, artfremde Keime zuzusetzen, um die Kristallisation zu beschleunigen und bei hohen Kristallinitätsgraden kleine Sphärolithe zu erhalten, Z.B. läßt sich die Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylen oder Polypropylen durch aus Metallsalzen von Carbon- und Sulfonsäuren bestehende Keime vergrößern. Poly- $\alpha$ -olefinformmassen, die derartige Zusätze enthalten, besitzen infolge des durch die rascheren Kristallisation bedingten hohen Kristallinitätsgrades bessere mechanische Eigenschaften als entsprechende Formmassen, die die beschriebenen Keime nicht aufweisen. Im übrigen besitzen sie infolge der bei insbesondere raschem Abkühlen erhaltenen verhältnismäßig kleinen Sphärolithe einen recht gute Lichtdurchlässigkeit.

Ein großer Nachteil der bekannten festen Kristallisationsbeschleuniger für Poly- $\alpha$ -olefine besteht jedoch darin, daß sich diese in den Poly- $\alpha$ -olefinen nur äußerst schwer gleichförmig dispergieren lassen und in vielen Fällen anstatt die Klar-sichtigkeit zu verbessern, lediglich das Polyolefin anfärben.

Der Erfindung lag die Erkenntnis zu Grunde, daß sich die bestehenden Schwierigkeiten ausschalten lassen, wenn man als Kristallisationsbeschleuniger metallfreie organische Verbindungen verwendet.



Gegenstand der Erfindung sind daher Formmassen aus mindestens teilweise kristallinen Poly- $\alpha$ -olefinen mit einem Gehalt an Kristallisationsbeschleunigern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Kristallisationsbeschleuniger etwa 0,05 bis 20,0 Gew.-% einer metallfreien, bei einer Temperatur von unterhalb des Schmelzpunkts des Poly- $\alpha$ -olefins in flüssig-kristallinem Zustand vorliegenden organischen Verbindung enthalten.

Besonders geeignete, erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen, die bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes desjenigen Polyolefins, welchem sie zugesetzt worden sind, flüssige Kristalle bilden, zeigen die von G.W. Gray in der Monographie "Molecular Structure and the Properties of Liquid Krystals", Academic Press, N.Y., 1962 beschriebene Erscheinung des thermotropen Mesomorphismus.

Im einzelnen genannt seien beispielsweise:

Dibutylammoniumbenzolsulfonat; Trimethylammonium-p-tert-butylbenzolsulfonat; Methylphenylammoniumbenzolsulfonat; Pyridiniumbenzolsulfonat; Cyclohexylammonium-p-toluolsulfonat; Dihexylammonium-1-naphthalinsulfonat; Dibutylammonium-p-tert-butylbenzolsulfonat; Piperidiniumbenzolsulfonat; Diäthylammonium-p-dodecylbenzolsulfonat; Diamylammonium-o-toluolsulfonat; Dibutylammonium-2-naphthalinsulfonat; Butylammonium-p-tert-octylbenzolsulfonat; Octylammoniumbenzolsulfonat; Didecylammonium-

009822/1848

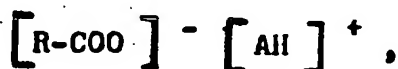
1-naphthalinsulfonat;  $\alpha$ -Methylbenzylammoniumbenzolsulfonat;  
tert-Butylammonium-p-tert-butyl-benzolsulfonat; Isobutyl-  
ammonium-p-tert-butyl-benzolsulfonat; Triäthylammoniumben-  
zolsulfonat; Dibutylammonium-4-phenylbenzolsulfonat; Dioctyl-  
ammoniumanthracen-1-sulfonat; Morpholinium-2,4-xylolsulfonat;  
Thiomorpholinium-2,5-xylolsulfonat; Piperazinium-2-p-crymene-  
sulfonat; 2,4-Diäthylpyridinium-2-mesitylensulfonat; 2-Butyl-  
pyridinium-3-durolsulfonat; 2-Methylpyridinium-p-butylbenzol-  
sulfonat; 4-Methylpyridinium-p-äthylbenzolsulfonat; 2,4,6-Tri-  
methylpyridiniumbenzolsulfonat; 2-Methyl-4-äthylpyridinium-4-  
isodurolsulfonat; 4-Methyl-3-äthylpyridinium-p-decylbenzolsul-  
fonat; N-Methylanilinium-2,4,5-tri-isopropylbenzolsulfonat;  
N-Propylanilinium-2-p-cymolsulfonat; Äthylbenzylammonium-p-  
dodecylbenzolsulfonat; 4-Isopropylpyridinium-5-prehnitensul-  
fonat; 2,4-Dimethylanilinium-p-isopropylbenzolsulfonat; 4-  
Äthylanilinium-benzolsulfonat; N,N-Dimethylanilinium-2,4-xy-  
lolsulfonat; Cyclopropylammoniumbenzolsulfonat; Cyclopropyl-  
carbinylammoniumbenzolsulfonat; Piperidinium-p-tert-butylben-  
zoat; Dibutylammonium-p-tert-butylbenzoat; Tributylammonium-  
p-tert-butylbenzoat; Dibutylammonium-p-toluat; Piperidinium-  
p-isopropylbenzoat; Piperidiniumbenzoat; Diamylammonium-o-to-  
luat; Methylbenzylammonium-p-äthylbenzoat; Dimethylammonium-  
p-tert-octylbenzoat; Dihexylammonium-1-naphthoat; Didecylammo-  
nium-p-phenylbenzoat; Pyridinium-p-tert-butylbenzoat; Diäthyl-  
ammonium-p-dodecylbenzoat; Cyclohexylammonium-m-toluat; Octyl-  
ammonium-2-naphthoat; Isobutylammonium-p-isopropylbenzoat;

Dibutylammoniumanthracen-1-carboxylat; tert-Butylammonium-p-tert-butylbenzoat; Dibutylammonium-1-naphthoat; Piperidinium-p-isobutylbenzoat, die Halbsalze von zweibasigen Säuren, wie Piperidiniumglutarat; Dibutylammoniumsuccinat; Tributylammoniumfumarat; Dibutylammoniumadipat; Piperidiniumpimelat; Piperidiniumsuberat; Diamylammoniummaleat; Methylbenzylammoniumsebacat; Dimethylammoniumazelat; Dihexylammonium- $\alpha,\alpha$ -dimethylsuccinat; Didecylammoniummesaconat; Pyridiniumsuccinat; Diäthylammoniumglutaconat; Cyclohexylammoniummethylsuccinat; Octylammoniummaleat; Isobutylammoniumpimelat, tert-Butylammonium- $\alpha$ -methyladipat; Dibutylammoniumglutarat, Dibutylammoniumsebacat, Piperidinium-muconat; die Komplexe von Hexamethylphosphorsäuretriamid + p-tert-Butylbenzoesäure; Hexaäthylphosphorsäuretriamid + p-Isopropylbenzoesäure; Hexabutylphosphorsäuretriamid + p-Toluesäure; Hexalaurylphosphorsäuretriamid + m-Toluesäure; Tripiperidinophosphinoxid + p-t-Butylbenzoesäure; O,O-Diäthyl-N,N-dibutylphosphoramidat + p-Toluesäure; O-Butyl-N,N,N',N'-tetralaurylphosphordiamidat + o-Toluesäure; O,O-Diäthyl-N,N-dihexylphosphoramidit + 2-Naphthoesäure; O-Butyl-N,N,N',N'-tetraoctylphosphordiamidat + 1-Naphthoesäure; Hexabutylphosphorigsäuretriamid + p-Isopropylbenzoesäure; N,N-Dimethylformamid + p-t-Butylbenzoesäure; N,N-Dimethylacetamid + p-n-Butylbenzoesäure; N-Cyclohexylacetamid + m-Toluesäure; N-t-Butylbenzamid + p-t-Butylbenzoesäure; N-Methyl-N-phenylacetamid + p-Isopropylbenzoesäure; N-Benzylacetamid + p-Isobutylbenzoesäure; n-Heptamid + 1-Naphthoesäure; Palmitamid + p-Isopropylbenzoesäure; Stearanilid + p-Dodecylbenzoesäure; N,N'-

Di-t-butylharnstoff + p-t-Butylbenzoesäure; N,N'-Dimethylharnstoff + p-Toluesäure; Tetramethylharnstoff + o-Toluesäure; N,N,N',N'-Tetramethyladipamid + Benzoesäure; N-Methylisobutyramid + p-Isopropylbenzoesäure; N-Benzoylmorpholin + p-t-Butylbenzoesäure; N,N'-Diacetylpiperazin + p-n-Butylbenzoesäure; Äthyl-N-butylcarbamat + p-t-Butylbenzoesäure; N,N,N',N'-Tetramethylphenylphosphonicdiamid + p-tert-Butylbenzoesäure; N,N,N',N'-Tetraäthylchlormethylphosphorsäurediamid + p-tert-Butylbenzoesäure; N,N-Dibutyldiphenylphosphinamid + p-Isopropylbenzoesäure; p-M-Alkoxybenzoesäure und ihre metallfreien Salze; trans-p-n-Alkoxyzimtsäure; und ihre metallfreien Salze; 6-n-Alkoxy-2-naphthoesäuren; 4,4'-Dialkoxystilben; 4'-n-Alkoxy-3'-brombiphenyl-4-carbonsäure; n-Alkoxybiphenyl-4-carbonsäure; 2,4-Nonadiensäure; und 2,4-Undecadiensäure.

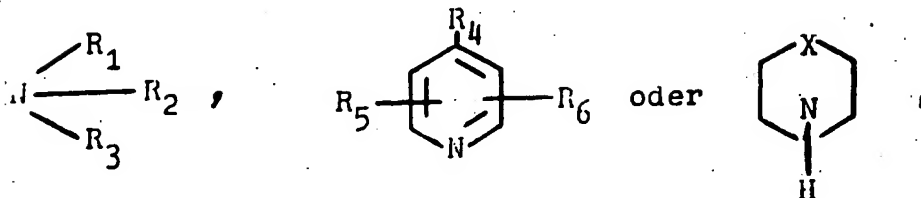
Erfindungsgemäß können als Kristallisationsbeschleuniger somit die verschiedensten Verbindungen verwendet werden.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse lassen sich mit bestimmten Aminsalzen von substituierten Benzoesäuren erhalten. Diese Aminsalze besitzen die allgemeine Formel



worin bedeuten:

R einen alkylsubstituierten Phenylrest und  
A einen Rest der Formeln:



worin bedeuten:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  
Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im  
Ring und/oder Arylreste;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4  
Kohlenstoffatomen und

X einen Methylen- oder Imidrest oder ein Sauerstoff-  
oder Schwefelatom.

R kann beispielsweise aus einem 2,4- oder 2,5-Xylol-, Cymol-,  
Mesitylen-, Durol-, Butylbenzol-, Äthylbenzol-Dodecylbenzol-  
oder Prehnitenrest bestehen.

Die beschriebenen Verbindungen eignen sich ganz besonders als  
Kristallisationsbeschleuniger für Polypropylen und kristalline  
Mischpolymerisate des Propylens mit Äthylen oder anderen α-Ole-  
finen, wie auch als Kristallisationsbeschleunigerzusätze für  
Formmassen aus mindestens teilweise kristallinen Homo- und  
Mischpolymerisaten, die sich von α-Olefinen mit 2 bis etwa

009822/1845

BAD ORIGINAL

10 Kohlenstoffatomen ableiten. Dementsprechend können durch die genannten Verbindungen beispielsweise Polyäthylen, Poly(buten-1) oder Poly(4-methylpenten-1), Polypropylen- oder Propylen-Äthylenmischpolymerisate, Propylen-Buten-(1)-mischpolymerisate, Propylen-Hexen-(1)-mischpolymerisate und Propylen-Decen-(1)-mischpolymerisate beträchtlich verbessert werden.

Den Poly- $\alpha$ -olefinen können von den organischen Verbindungen Konzentrationen von etwa 0,05 bis etwa 20,0 Gew.-%, zweckmäßig 0,1 bis etwa 5,0 Gew.-% zugegeben werden. Die Aminsalze aromatischer Carbonsäuren und N-substituierten Ammoniumsalze aliphatischer Carbonsäuren werden zweckmäßig in Konzentrationen von 0,05 bis 10,0 Gew.-% angewandt, während die N-substituierten Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren vorzugsweise in Konzentrationen von etwa 0,05 bis etwa 5,0 Gew.-% und insbesondere etwa 0,1 bis etwa 2,0 Gew.-% verwendet werden. Die Amidkomplexe von aromatischen Carbonsäuren lassen sich besonders gut in hohen Konzentrationen von etwa 0,05 bis etwa 20,0 Gew.-% anwenden. Die besten Ergebnisse werden jedoch normalerweise mit Konzentrationen von etwa 0,1 bis etwa 5,0 Gew.-% erhalten. Die Amidkomplexe können durch Umsetzung der betreffenden Säuren mit Amiden oder gegebenenfalls auch Phosphoramiden in einem Gewichtsverhältnis von etwa 10:1 bis etwa 1:10 erhalten werden.

Die den Formmassen der Erfindung zu Grunde liegende Poly- $\alpha$ -olefine können die verschiedensten Molekulargewichte besitzen, d.h., Molekulargewichte entsprechend Eigenviskositäten, gemessen in Tetralin bei 145°C, von etwa 0,1 und niedriger bis etwa 5,0 und höher. Nicht geeignet sind selbstverständlich Mischpolymerisate aus  $\alpha$ -Olefinen mit vollständig regelloser oder willkürlicher Anordnung der Seitenketten und ataktische, nicht kristallisierende Homopolymerisate. Geeignete kristalline Poly- $\alpha$ -olefine können nach bekannten Verfahren in "Masse", in "Lösung" oder in der "Schlammphase" durch Polymerisation in Gegenwart bekannter, insbesondere stereospezifischer Organometallkatalysatoren erhalten werden.

Für die Polymerisation von Propylen und höheren Homologen haben sich besonders Katalysatoren bewährt, die aus mindestens zwei Komponenten, d.h. einer Übergangsmetallverbindung und einem Aktivator für die erste Verbindung aufgebaut sind. Derartige Katalysatoren bestehen z.B. aus Mischungen einer Verbindung eines Übergangselements aus der 4. bis 6. Untergruppe des Periodischen Systems und einem Metall der Gruppe IA oder II oder Aluminium oder einer Legierung von Metallen der Gruppe IA und/oder II und/oder Aluminium oder einem Halogenid oder einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe IA oder II und/oder Aluminium oder einem komplexen Hydrid oder einer metallorganischen Komplexverbindung des Bors oder Aluminiums und einem Metall der Gruppe IA oder II des Periodischen Systems.

009822/1845

BAD ORIGINAL

Metalle der Übergangsgruppen IV B bis einschließlich VI B sind z.B. Titan, Zirkon, Vanadium, Molybdän, Chrom und Wolfram. Das Übergangsmetall kann in seinem maximalen Wertigkeitszustand verwendet werden, obgleich häufiger Übergangsmetallverbindungen einer geringeren Wertigkeit (des Metalls) verwendet werden. Geeignete Übergangsmetallverbindungen bestehen z.B. aus Halogeniden, Alkoxyhalogeniden und Acetylacetonaten der vorerwähnten Übergangsmetalle. Hierunter fallen Verbindungen wie z.B. Titan-tetrachlorid, Titan-trichlorid, Di-butoxy-titan-dichlorid, Diäthoxy-titan-dichlorid und Titan-acetylacetonat, die sämtlich in derartigen Katalysatormischungen verwendet werden können. Ähnliche Verbindungen des Zirkons, Vanadiums, Chroms und Molybdäns sind gleichfalls geeignet. Mit besonders guten Ergebnissen werden speziell Halogenide des Titans entweder in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe oder einer geringeren Wertigkeitsstufe verwendet.

Geeignete zweite Komponenten oder Aktivatoren (für die 1. Komponente) in derartigen Zweikomponentenkatalysatoren sind z.B. Metallalkyle, Metallalkylhalogenide und Metallhydride des Aluminiums oder von Metallen aus der Gruppe I-A und II des Periodischen Systems, ebenso wie die Metalle allein. Beispielsweise können Natrium, Kalium, Lithium, Zink, Äthyl-natrium, Butylkalium, Propyllithium, Zinkdibutyl, Zinkdiäthyl, Zinkdiisopropyl, Äthylmagnesiumbromid, Natriumhydrid, Calciumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtributyl, Äthylaluminiumdi-

009822/1845



chlorid, Cyclohexylaluminiumdichlorid, Cyclobutylaluminiumdichlorid, Äthylaluminiumdibromid, Äthylaluminiumsesquibromid, Propylaluminiumdichlorid, Dibutylaluminiumchlorid, Diäthylaluminiumchlorid oder dergl. Verbindungen in Kombination mit den beschriebenen Übergangsmetallverbindungen verwendet werden.

Um die Stereospezifität zu vergrößern und die Bildung von Ölen und amorphen Polymerem zurückzudrängen, hat man verschiedentlich Polymerisationskatalysatoren verwendet, die nicht nur aus zwei sondern aus drei Komponenten bestehen, d.h., die außer jeweils einer der angeführten Komponenten als dritte Komponente beispielsweise ein Halogenid eines Alkalimetalls, wie Natriumfluorid oder einen aromatischen Äther, wie Diphenyläther oder ein Hydrid des Natriums, Kaliums oder Lithiums oder ein Alkoholat oder ein Oxyd der genannten Metalle oder des Calciums, Magnesiums, Bariums, Strontiums, Aluminiums, Titans oder Zirkons oder ein tertiäres Phosphoramid enthalten.

Eine besonders wirksame Klasse von dritten Komponenten in den beschriebenen Katalysatoren sind \* Verbindungen der Formeln:



worin bedeuten:

- Y eine niedere Alkylamino- oder Alkoxygruppe;
- R einen Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und
- n eine ganze Zahl von 1 bis 4.

Als dritte Komponente geeignete Verbindungen, die unter die angegebenen Formeln fallen, sind z.B. Tris-N,N-dimethylphosphoramid; Triäthylphosphat; gemischte Phosphatesteramide; Triäthylphosphit; N,N-Dimethylacetamid, Adipinamid und dergl.

In vorteilhafter Weise wird ein Molverhältnis von Aktivator zu der Übergangsmetallverbindung von 0,1:1 bis zu etwa 12:1 in einem festen, stereospezifischen Polymerisationskatalysator der beschriebenen Art verwendet. Das Molverhältnis der Übergangsmetallverbindung zu der dritten Komponente in der Katalysatormischung liegt vorzugsweise zwischen etwa 0,25:0 bis etwa 1:1. Die Konzentration der Katalysatormischung in dem Reaktionsmedium für die Polymerisation schwankt gewöhnlich, je nach den sonstigen Bedingungen ziemlich stark. Z.B. werden Katalysatorkonzentrationen von etwa 0,05% oder niedriger bis zu etwa 3% oder höher, bezogen auf das eingesetzte Monomere, verwendet.

Durch die Verwendung der beschriebenen Kristallisationsbeschleuniger in Poly- $\alpha$ -olefinen lassen sich insbesondere folgende Verbesserungen erzielen:

- 1) Verbesserte Klarsichtigkeit der (aus den Formmassen gemäß der Erfindung)hergestellten Folien,
- 2) Verbesserte Dimensionsbeständigkeit, der Folien,
- 3) Rascheres Festwerden in den Formen, wodurch die Preß- oder Spritzzeiten verkürzt werden,

- 4) Verringeres Verziehen der geformten Gegenstände nach Verlassen der Form usw.,
- 5) Verbesserte Steifigkeit, Härte und Zerreißfestigkeit,
- 6) Verbesserte Kerbschlagzähigkeit,
- 7) Verringeres Nachkleben bei Mischpolymerisaten,
- 8) Geringere Anfangsklebezeit (initial tack) bei Mischpolymerisaten,
- 9) Verbesserte Wetterbeständigkeit und Oxydationsfestigkeit,
- 10) Verbesserte antistatische Eigenschaften.

Die mit der Verwendung der beschriebenen Kristallisationsbeschleuniger in bestimmten Polyolefinen hauptsächlich erreichten Verbesserungen sind die aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlichen;

Polyolefin in der Formmasse:

Polyäthylen hoher Dichte

Verringeres Verziehen der geformten Gegenstände nach Verlassen der Form usw. und bessere Dimensionsbeständigkeit;

Polypropylen

Verbesserte Klarsichtigkeit, größere Steifigkeit und höhere Formbeständigkeit in der Wärme;

Poly(1-buten)	Größere Steifigkeit und Härte;
Propylen-1-Butenmischpolymerisate	Größere Biegezugfestigkeit oder Steifigkeit und verringertes Kleben;
Niederviskose Propylen-1-Buten-Mischpolymerisate	Verringerte Nachklebezeit und weniger durchlässige Beschichtungen;
Poly(4-methyl-penten-1)	Verbesserte Eigenschaften bei hohen Temperaturen bei insbesondere daraus hergestellten Fasern;
Propylen-1-Buten-Mischpolymerisate	Verbesserter Modul bei hergestellten Filmen hieraus.

Außerdem lassen sich die Poly- $\alpha$ -olefin-Massmassen gemäß der Erfindung ganz allgemein leichter verarbeiten, d.h. pressen, spritzen usw. als bekannte Polyolefinmassen, was sich insbesondere so auswirkt, daß der Oberflächenglanz wesentlich besser ist, daß die Formlinge in der Form gleichmäßiger schrumpfen, daß die Press- oder Spritzzeiten kürzer werden und sich die Formlinge leichter aus den Formen herauslösen lassen, bzw. bei Verarbeiten der Massen auf Bahnen sich diese z.B. von den Kühlwalzen leichter ablösen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern.

Die in diesen Beispielen beschriebenen Poly- $\alpha$ -olefin-Massmassen enthielten sämtlich als Stabilisatoren 0,1% Dilauryl-3,3'-thio- $\alpha$ -propionat und 0,1% 4,4'-butylenbis-( $\alpha$ -tert.-butyl- $\alpha$ -n-presol).

den  
Die Klebeprüfung in den Beispielen wurde stets bei etwa 23°C durchgeführt, wobei die Kraft, angegeben in Gramm, gemessen wurde, die erforderlich war, um zwei ungefähr 0,025 mm starke <sup>in</sup>File, von welchen eine Fläche von je 25,8 cm<sup>2</sup> zuvor unter einer Last von 5 kg zusammengepreßt worden war, wieder voneinander zu trennen. Der hierfür erforderliche Zug wurde in einem Instron-Reißfestigkeits- oder Zugfestigkeitsprüfgerät, Modell TM erzeugt.

Mittels des gleichen Prüfgerätes wurde auch die Dehnung von endlosen Fäden gemessen, die aus den verschiedensten Formmassen hergestellt wurden.

#### Beispiel 1

100 g Polypropylen mit einer Eigenviskosität, gemessen in Tetralin bei 145°C von 1,8 und einer (conditioned) Dichte von 0,909 wurden in einem Banbury-Mischer mit 1,0 g Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzoat vermischt. Aus einer Probe der Mischung wurde eine 1,5 mm starke Platte gepreßt. Die Lichtdurchlässigkeit dieser Platte wurde dann mit monochromatischem Licht von 546 mμ in einem Brice-Phoenix Photometer (Auflösung: 10 Minuten) gemessen. Als Maßstab für die Durchlässigkeit wurde das Verhältnis des bei 0 Grad austretenden Lichtstroms zu dem eintretenden Lichtstrom und dem bei 1 Grad durchgelassenen Licht zugrunde gelegt, wobei höhere Werte dieses

Intensitätsverhältnisses eine bessere Lichtdurchlässigkeit oder Klarsichtigkeit anzeigen. Außerdem wurden aus einem anderen Teil der Polypropylenmischung Prüfkörper für die Bestimmung der verschiedensten mechanischen Eigenschaften gespritzt.

Die mit dieser Formmasse (A in der Tabelle) erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen deutlich die durch den Zusatz des Dibutylammonium-p-tert-butylbenzoats erhaltene Verbesserung der optischen und mechanischen Eigenschaften, verglichen mit den Eigenschaften eines keinen Zusatz enthaltenden Polypropylen (in der Tabelle unter B aufgeführt) und eines an Stelle von Dibutylammonium-p-tert-butylbenzoat 1% Natrium-p-tert-butylbenzoat enthaltenden Polypropylen (in der Tabelle unter C aufgeführt).

Tabelle I

Eigenschaften	Einheiten	Prüfverfahren	Polypropylen		
			A	B	C
Lichtdurchlässigkeit	-	Bestimmung des Verhältnisses $I_0^o/I_1^o$	14,0	1,09	2,1
Kristallisationstemperatur	°C	thermische Differentialanalyse	140	124	145
Formbeständigkeit in der Wärme, Temp.	°C	-	162	154	158

## Fortsetzung von Tabelle I

Zugfestigkeit an der Streckgrenze	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	etwa 457	etwa 387	etwa 408
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	14201	11599	12303
Kerbschlagzähigkeit	ft.lb/in.	ASTM-25C	0,6	0,7	0,6
Rockwellhärte, R-Skala bei 23°C	-	ASTM-D785 101	101	99	99

Den für die Polypropylenprobe (A) erhaltenen Ergebnisse vergleichbare Ergebnisse wurden bei Verwendung von 5% Dibutylammonium-1-naphthoat und Methylphenylammonium-p-toluat an Stelle von Dibutylammonium-p-tert-butylbenzoat erzielt. Im übrigen blieben alle Versuche, das in der Polypropylenprobe C (der Tabelle) verwendete Natrium-p-tert-butylbenzoat in dem Polypropylen homogen zu dispergieren, ohne Erfolg. Demgegenüber ließen sich in den das Dibutylammonium-p-tert-butylbenzoat oder die anderen erfindungsgemäß verwendeten Kristallisationsbeschleuniger enthaltenden Polypropylenmischungen selbst mit Röntgenlicht keine diskreten Teilchen feststellen.

Beispiel 2

200 g eines handelsüblichen, nach dem Hochdruckpolymerisationsverfahren hergestellten Polyäthylens mit einer Dichte von 0,916 wurden in einem Danbury-Mischer mit 1 g Piperidinium-p-tert-butylbenzoat vermischt. Die erhaltene Masse wurde bei 192°C zu einem dünnen Schlauch von etwa 0,025 mm Stärke (0,9 bis 1,1 mil)

verpresst, der sich durch eine bessere Klar-sichtigkeit und eine geringere Neigung zum Kleben, wie aus den in der Tabelle II zusammengestellten Versuchsergebnissen hervorgent, vorteilhaft von einem Schlauch ohne Zusatz unterschied.

Tabelle II

Eigenschaften	Einheiten	Prüfverfahren	Polyäthylen	
			mit Piperidinium-p-isopropylbenzoat	ohne
Lichte	g/ml	ASTM-D1505	0,921	0,916
23°C (natural blocking)	5	-	20	39
Schleier	5	ASTM-D1003	4	11
Glanz, 45°	5	ASTM-D523	80	55

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Piperidinium-p-tert-butylbenzoat durch Piperidinium-p-isopropylbenzoat und Dehexylammonium-1-naphthoat ersetzt wurde.

### Beispiel 3

5000 g Polyäthylen hoher Dichte (0,961) mit einem Schmelzindex von 4 wurden in einem Banbury-Mischer mit 20 g Diamylammonium-o-toluat vermischt, worauf die erhaltene Masse zu Tabletten von etwa 3,2 mm verpresst wurden, welche danach zu flachen Scheiben mit einem Durchmesser von etwa 102 mm verspritzt wurden. Vergleichsweise wurden Scheiben ohne Zusatz eines Kristallisationsbeschleunigers hergestellt. Die Scheiben wurden 48 Stunden altern gelas-



sen. Es zeigte sich, daß sich 80% der geprüften Scheiben aus dem keinen Zusatz enthaltenden Polyäthylen verzogen hatten, verglichen mit nur 10% der aus dem das Diamylammonium-o-toluat enthaltendem Polyäthylen gespritzten Scheiben. Vergleichbare Versuchsergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des Diamylammonium-o-toluats entweder Tributylammonium-p-tert-butylbenzoat oder Dimethylammonium-p-tert.-octylbenzoat verwendet wurden. Wurden dagegen Kalium- oder Lithium-o-toluat, bzw. p-tert-Butylbenzoat als Kristallisationsbeschleuniger verwendet, so wurden in jedem Falle unhomogene, d.h. die betreffenden Salze nur schlecht dispergiert enthaltende Polyäthylenformmassen erhalten.

#### Beispiel 4

1000 g isotaktisches Poly(buten-1) mit einem Schmelzindex von 2,3 (190°C; 216 kg) und einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von 122°C wurden mit 20 g Piperidinium-p-isobutylbenzoat vermischt. Die Mischung wurde abgekühlt, granuliert und das Granulat zu Prüfkörpern verspritzt. Die in der Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen deutlich die beträchtliche Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, die durch Zusatz des Kristallisationsbeschleunigers erzielt wurde.

BAD ORIGINAL

Tabelle III

Eigenschaften	Einheiten	Prüfverfahren	Poly(buten-1) mit Piperidin- ium-p-isobu- tylbenzoat	ohne
Härte (shore D)	-	D Durometer	70	63
Zugfestigkeit an der Streck- grenze	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	770	696
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	10080	7490
Formbeständig- keit in der Wär- me, Temperatur	°C	-	128	120

Vergleichbare Versuchsergebnisse wurden erhalten, wenn das Piperidinium-p-isobutylbenzoat durch Pyridinium-p-tert.butylbenzoat oder Cyclohexylammonium-m-toluat ersetzt wurde.

Beispiel 5

Ein nach einem zweistufigen Verfahren hergestelltes Blockmischpolymerisat, das zu 80 Gew.-% aus stereoregulären Propylen- und zu 20 Gew.-% aus stereoregulären Buten-(1)-Einheiten bestand, wurde erhalten, indem zunächst nach bekannten Verfahren Propylen zu einem Polypropylen polymerisiert wurde, welches zur Weiterpolymerisation befähigte Endgruppen aufwies, worauf das nicht umgesetzte Propylen aus dem Polypropylen entfernt und die Polymerisation nach Zugabe von 1-Buten fortgesetzt wurde.

500 g dieses Propylen-Buten-(1)-Mischblockpolymerisats wurden mit 0,5 g Dibutylammonium-p-toluat vermischt, worauf die Mischung granuliert wurde. Aus dem Granulat wurde dann eine Scheibe mit einem Durchmesser von 38,1 mm und einer Dicke von etwa 1,5 mm (60 mil) gepreßt. Die Lichtdurchlässigkeit der Scheibe ( $I_1^0: I_1^0$ ) betrug 5,25 im Vergleich zu einer Scheibe ohne Kristallisationsbeschleuniger mit einer Durchlässigkeit von 1,12.

Gleich günstige Ergebnisse wurden mit 0,25% Piperidiniumbenzoat und Dibutylammoniumanthracen-1-carboxylat an-stelle von Dibutylammonium-p-toluat erhalten.

#### Beispiel 6

Ein niedrigviskoses, zu 55 Gew.-% aus Propylen- und zu 45 Gew.-% aus 1-Buten-Einheiten bestehendes stereosymmetrisches Mischpolymerisat mit einer Eigenviskosität von 0,35 wurde aufgeschmolzen und anschließend mit 0,05 Gew.-% Isobutylammonium-p-isopropylbenzoat vermischt. Aus der Mischung, sowie vergleichshalber aus einer Probe des gleichen Polymeren ohne Kristallisationsbeschleuniger wurden dann bei 190°C, d.h. aus ihren Schmelzen unter Verwendung eines Rakelmessers Filme gegossen, die anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt wurden. Für einen aus dem das Isobutylammonium-p-isopropylbenzoat enthaltenden Mischpolymerisat hergestellten Film wurde eine Nachkriebezeit von 15 Sekunden, gegenüber 45 Sekunden für den aus dem Vergleichsma-

terial erhaltenen Film ermittelt. Das den Kristallisationsbeschleuniger enthaltende Propylen-Buten-(1)-Mischpolymerisat eignet sich daher beispielsweise gut zur Herstellung von Stoffbahnen, wie z.B. Vorhangstoffen, während sich das keinen Kristallisationsbeschleuniger enthaltende Mischpolymerisat für den gleichen Zweck wegen seines verhältnismäßig langen Nachklebens nur schlecht eignet.

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle von Isobutylammonium-p-isopropylbenzoat, Octylammonium-2-naphthoat oder tert. Butylammonium-p-tert-butylbenzoat verwendet wurden oder wenn diese Verbindungen einem Propylen-Hexen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis 65:35 oder einem Propylen-Decen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis 70:30 zugesetzt wurden.

#### Beispiel 7

2 kg in Pulverform vorliegendes Poly(4-methyl-1-penten) mit einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von  $240^{\circ}\text{C}$  und einer Eigenviskosität von 1,5, gemessen in Tetralin bei  $145^{\circ}\text{C}$  wurden trocken mit 20 g Methylbenzylammonium-p-äthylbenzoat gemischt, worauf die Mischung aus einem Extruder zu einem dünnen Stab von etwa 1,6 mm ausgepresst wurde, der dann zu Tabletten von etwa 4, mm Länge zerschnitten wurde. Die Tabletten wurden dann mittels eines Extruders mit einer Spinndüse aus der Schmelze zu einem endlosen Fasen versponnen. Während des Spinnens wurde der Faden in Eiswasser abge-

schreckt, worauf der Faden mittels eines auf eine Temperatur von  $115^{\circ}\text{C}$  beheizten Streckzylinders im Verhältnis 12 : 1 verstreckt wurde. Die Eigenschaften des das Methylbenzylammonium-p-äthylbenzoat enthaltenden Fadens sind unter I in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter II sind die Eigenschaften eines Fadens ohne Methylbenzylammonium-p-äthylbenzoatzusatz aufgeführt.

Tabelle IV

<u>Eigenschaften</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
Denier	24	20
Reißfestigkeit, g/Denier	1,98	0,7
Dehnung, %	43	57
Elastizitätsmodul, g/Denier	18	7

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle von Methylbenzylammonium-p-äthylbenzoat entweder Didecylammonium-p-phenylbenzoat oder Diäthylammonium-p-dodecylbenzoat verwendet wurde.

#### Beispiel 8

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde ein Äthylen-Propylen-Blockmischpolymerisat, das zu 15 Gew.-% aus Äthylen- und zu 85 Gew.-% aus Propylen-Einheiten bestand und in einem 2-Stufenpolymerisationsverfahren hergestellt wurde, mit

1 Gew.-% Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzoat vermischt, worauf aus der Mischung eine etwa 1,5 mm (60 mil) starke Platte gepreßt wurde, deren Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0:I_1^0$ ) bei 546 mμ gemessen wurde. Zu Vergleichszwecken wurde eine Platte aus dem Mischpolymerisat ohne Zusatz des Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzoats hergestellt. Es zeigte sich, daß die Lichtdurchlässigkeit durch den Zusatz des Kristallisationsbeschleunigers von 1,06 auf 10,5 erhöht wurde.

#### Beispiel 9

100 g Polypropylen mit einer Eigenviskosität von 1,8, gemessen in Tetralin bei 145°C und einer Dichte (conditioned density) von 0,909 wurden mit 1 g Dibutylammoniumbenzolsulfonat vermischt, worauf aus der homogenen Mischung a) eine etwa 1,5 mm (60 mil) dicke Platte für die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit, wie in Beispiel 1 beschrieben, gepreßt, sowie b) Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nach einem Spritzgußverfahren hergestellt wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Prüfkörper ohne und unter Zusatz von 1% Natriumbenzolsulfonat hergestellt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle/V<sup>V</sup> zusammengestellt.

Tabelle V

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	Formmasse aus Polypropylen		
			mit 1% Dibutylammoniumbenzolsulfonat	ohne Zusatz	mit 1% Natriumbenzolsulfonat
Lichtdurchlässigkeit	-	Bestimmung v. $I_0/I_1$	3,66	1,09	1,59
Kristallisationstemperatur	°C	thermische Differentialanalyse	140	124	147
Formbeständigkeit in der Wärme, Temperatur	°C	-	162	154	157
Zugfestigkeit an der Streckgrenze	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	441	485	392
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	12600	11550	12040
Rockwellhärte, R-Skala	-	ASTM-D785	99	89	95
Kerbschlagzähigkeit (Izod), 23°C	ft.lb/in.	ASTM-D256	0,8	0,7	0,6

Den in der ersten Reihe der letzten Spalte der Tabelle mitgeteilten Versuchsergebnissen vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle von Dibutylammoniumbenzolsulfonat, Dibutylammonium-2-naphthalinsulfonat oder Methylphenylammoniumbenzolsulfonat verwendet wurde.

Versuche, eine homogene Mischung aus dem Polypropylen und dem als Kristallisationsbeschleuniger bekannten Natriumbenzolsulfonat herzustellen, blieben erfolglos. Teilchen dieses Salzes

009822/1845

BAD ORIGINAL

waren in der fertigen Mischung gewöhnlich bereits mit bloßem Auge sichtbar, stets jedoch leicht unter dem Mikroskop und im Röntgenbild. Im Gegensatz hierzu waren die das Dibutylammoniumbenzolsulfonat usw. enthaltenden Polypropylenmischungen in jedem Falle und zwar selbst im Röntgenlicht absolut homogen.

### Beispiel 10

200 g eines handelsüblichen, nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Polyäthylens mit einer Dichte von 0,916 wurden mit 1 g Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzolsulfonat vermischt, woraus aus der Mischung bei 182°C ein dünner Schlauch von etwa 0,025 mm Wandstärke (1 mil) gepreßt wurde, der, wie aus den in der Tabelle VI zusammengestellten Ieswerten hervorgeht, insbesondere eine verbesserte Lichtdurchlässigkeit besaß und weniger zum Kleben neigte als ein Schlauch aus einer Formmasse ohne Kristallisationsbeschleuniger.

Tabelle VI

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	<u>Polyäthylen</u>	
			mit Zusatz von Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzolsulfonat	ohne
Dichte	g/ml	ASTM-D 1505	0,920	0,917
Kleben bei 23°C (natural blocking)	g	-	33	39
Schleier	g	ASTM-F 1003	84	11
Glanz bei 45°C	g	-	70	55

009822/1845

BAD ORIGINAL



Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle von Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzoat, Piperidiniumbenzolsulfonat oder Dihexylammonium-1-naphthalinsulfonat verwendet wurde.

#### Beispiel 11

5000 g eines Polyäthylens hoher Dichte (0,961) mit einem Schmelzindex von 4 wurden mit 20 g Diamylammoniumbenzolsulfonat vermischt, worauf aus der Mischung Tabletten von etwa 3,2 mm gepreßt wurden, aus welchen schließlich flache Scheiben von 101,6 mm Durchmesser gespritzt wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Scheiben aus dem Polyäthylen ohne Zusatz eines Kristallisationsbeschleunigers hergestellt. Die Scheiben wurden jeweils 48 Stunden gealtert und anschließend auf gegebenenfalls eingetretenes Verziehen untersucht. Es zeigte sich, daß 80% der aus dem kein Diamylammoniumbenzolsulfonat enthaltenden Polyäthylen hergestellten Scheiben ihre Form verändert hatten, wohingegen nur 20% der aus der erfindungsgemäßen Polyäthylen-Formmasse gefertigten Scheiben sich verzogen hatten.

Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle von Diamylammoniumbenzolsulfonat, Trimethylammonium-p-tert.-butylbenzolsulfonat und Diamylammonium-o-toluolsulfonat verwendet wurden. Wurden dagegen Kalium- oder Lithiumbenzolsulfonat dem Polyäthylen zugemischt, so würden in beiden Fällen Dispersionen von schlechter Verteilung der Salzteilchen in dem Polyäthylen erhalten.

009822/1845

BAD ORIGINAL

Beispiel 12

1000 g isotaktisches Polybuten-1 mit einem Schmelzindex von 2,3 (190°C; 2,16 kg) und einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von 122°C wurden mit 20 g Dihexylammonium-1-naphthalinsulfonat vermischt. Die Mischung wurde abgekühlt und granuliert, woraus aus dem Granulat Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen und thermischen Eigenschaften gespritzt wurden. Die in der Tabelle VII zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen die durch die Verwendung des Kristallisationsbeschleunigers erhaltenen beträchtlichen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu einem Polybuten-1, das keinen Kristallisationsbeschleuniger enthielt.

Tabelle VII

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	Poly(buten-1)	
			mit Zusatz	ohne
Härte (shore D)	-	D Durometer	70	63
Zugfestigkeit (tensile yield strength)	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	812	693
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	9870	7490
Formbeständigkeit in der Wärme, °C.	-	-	128	120

Beispiel 13

Ein in zwei Stufen hergestelltes stereoreguläres Propylen-Buten(1)-Mischpolymerisat, das zu 80 Gew.-% aus Propylen- und zu

20 Gew.-% aus Buten-1-Einheiten bestand, wurde in bekannter Weise hergestellt. 500 g dieses Polymeren wurden mit 0,5 g Triäthylammoniumbenzolsulfonat vermischt, worauf die Mischung granuliert wurde. Aus einer Probe des Granulats wurde dann eine etwa 1,52 mm (60 mil) dicke Scheibe von 38,1 mm Durchmesser gepreßt, deren Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0 : I_1^0$ ) 3,17 betrug, im Vergleich zu 1,12 einer Scheibe ohne Zusatz.

Entsprechende Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des Triäthylammoniumbenzolsulfonats 0,25% Dianylammonium-o-toluolsulfonat verwendet wurde.

#### Beispiel 14

Ein niedrigviskoses stereosymmetrisches, aus 55 Gew.-% Propylen- und 45 Gew.-% 1-Buten-Einheiten bestehendes Propylen-Buten-(1)-Mischpolymerisat mit einer Eigenviskosität von 0,35 wurde aufgeschmolzen, worauf der Schmelze 0,05% ihres Gewichts Pyridiniumbenzolsulfonat zugegeben wurden. Aus der aufgeschmolzenen Mischung wurden bei 190°C unter Verwendung eines (beheizten) Rakelmessers Filme gegossen, die anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt wurden. Die Filme besaßen eine Nachklebezeit von nur 20 Sekunden, im Vergleich zu 45 Sekunden bei Filmen ohne Zusatz. Eine den Kristallisationsbeschleuniger enthaltende Propylen-Buten-(1)-Formmasse eignet sich daher beispielsweise zur Herstellung von Vorhangstoffen, für welche ein Propylen-Buten(1)-Mischpolymerisat ohne Zusatz deshalb unge-

eignet ist, weil infolge der verhältnismäßig langen Nachklebezeit dieses Mischpolymerisats insbesondere dort, wo Bahnen dieses Materials aneinander vorbeigeführt werden müssen, leicht ein Verkleben möglich ist.

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn dem Propylen-Buten-1-Mischpolymerisat anstelle von Pyridiniumbenzolsulfonat, Cyclohexylammonium-p-toluolsulfonat oder Octylammoniumbenzolsulfonat als Kristallisationsbeschleuniger zugesetzt wurde. Vergleichbar günstige Ergebnisse wurden auch dann erhalten, wenn die genannten Verbindungen einem Propylen-Hexen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis von 65:35 oder einem Propylen-Decen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis von 70:30 zugesetzt wurden.

#### Beispiel 15

2 kg pulverförmiges Poly(4-methyl-1-penten) mit einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von  $240^{\circ}\text{C}$ , und einer Eigenviskosität, gemessen in Tetralin bei  $145^{\circ}\text{C}$ , von 1,5 wurden trocken mit 20 g Methylbenzylammoniumbenzolsulfonat vermischt. Aus der Mischung wurde ein Stab von etwa 1,6 mm Durchmesser gepreßt, der dann zu etwa 4,8 mm langen Tabletten zerschnitten wurde. Die Tabletten wurden in einem Extruder mit einer Spinndüsenöffnung aufgeschmolzen und aus dem Extruder zu einem endlosen Faden von 20 Denier versponnen. Der Faden wurde anschließend mittels eines auf eine Temperatur von  $115^{\circ}\text{C}$  beheizten Streckzylinders im Verhältnis 12:1 verstreckt. Während

des Spinnens wurde der Faden in Eiswasser abgeschreckt. Die Eigenschaften der aus dem das Methylbenzylammoniumbenzolsulfonat enthaltendem Poly(4-methyl-1-penten) hergestellten endlosen Fäden sind in der folgenden Tabelle VIII unter "A" zusammengestellt, während unter "B" die Eigenschaften von Fäden aus Poly(4-methyl-1-penten) ohne Zusatz aufgeführt sind.

Tabelle VIII

<u>Eigenschaft (bei 80°C)</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Denier	21	20
Reißfestigkeit, g/Denier	1,73	0,7
Dehnung, %	48	57
Elastizitätsmodul, g/Denier	13	7

Beispiel 16

100 g Polypropylen mit einer Eigenviskosität, in Tetralin bei 145°C gemessen, von 1,8 und einer Dichte (conditioned density) von 0,909 wurden mit 1,0 g Dibutylammoniumsuccinat vermischt, worauf aus einem Teil der homogenen Mischung eine etwa 1,4 mm (60 mil) starke Platte gepreßt wurde, deren Lichtdurchlässigkeit, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemessen wurde. Gleichzeitig wurden nach dem Spritzgußverfahren aus einem anderen Teil der Mischung Prüfkörper hergestellt, deren mechanische und thermische Eigenschaften bestimmt wurden. Zu Vergleichszwecken wurden aus demselben Polypropylen ohne Kristallisationsbeschleuniger sowie weiterhin aus einem Polypropylen mit 1% Aluminiumsuccinat Platten

und Prüfkörper hergestellt. Die mit den verschiedenen Formmassen erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Spalte (A), (B) bzw. (C) der folgenden Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	<u>Polypropylenformmasse</u>		
			<u>A</u> mit Dibutylammoniumsuccinat	<u>B</u> ohne Zusatz	<u>C</u> mit Aluminiumsuccinat
Lichtdurchlässigkeit	-	Bestimmung v. $I_0^{\circ} : I_1^{\circ}$	3,90	1,09	1,85
Kristallisationstemperatur	°C	thermische Differentialanalyse	142	124	136
Formbeständigkeit in der Wärme, Temperatur	°C	-	160	154	154
Zugfestigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	441	385	392
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	14000	11550	11900
Rockwellhärte, R-Skala	-	ASTM-D785	101	99	99
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C	ft.lb./in.	ASTM-256	0,9	0,7	0,5

Den in Spalte A der Tabelle angegebenen Ergebnissen vergleichbare wurden erhalten, wenn anstelle von Dibutylammoniumsuccinat 5% Dibutylammoniumsebacat oder Methylphenylammoniumglutaconat verwendet wurden. Im übrigen gelang es nicht, eine vollständig homogene Mischung des Polypropylens mit dem bekannten Kristallisationsbeschleuniger Aluminiumsuccinat herzustellen. Stets waren darin mit dem Mi-

009822/1845

BAD ORIGINAL

kroskop oder im Röntgenlicht und gewöhnlich sogar mit bloßem Auge diskrete Teilchen des Kristallisationsbeschleunigers erkennbar. Unter Verwendung des Dibutylammoniumsuccinats lassen sich demgegenüber leicht Polypropylene erhalten, die vollständig homogen sind und keine, auch nicht im Röntgenlicht feststellbaren Teilchen des Kristallisationsbeschleunigers enthalten.

### Beispiel 17

200 g eines Hochdruckpolyäthylens mit einer Dichte von 0,916 wurden mit 1 g Piperidiniumglutarat vermischt. Die homogene Mischung wurde bei 182°C zu einem dünnen Schlauch von etwa 0,025 mm (0,9-1,1 mil) Wandstärke ausgepreßt, der eine verbesserte Klarsichtigkeit besaß und weniger zum Nachkleben neigte als ein Vergleichsschlauch aus dem Polyäthylen ohne Kristallisationsbeschleuniger. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle X zusammengestellt:

Tabelle X

Eigenschaften	Einheit	Prüfverfahren	<u>Polyäthylen</u>	
			<u>A</u> mit Piperidin- iumglutarat- zusatz	<u>B</u> ohne Zu- satz
Dichte	g/ml	ASTM-D1505	0,920	0,916
Kleben bei 23°C (natural blocking)	g	-	18	39
Schleier, %	%	ASTM-D-1003	5	11
Glanz bei 45°	%	-	77	55

009822/1845

BAD ORIGINAL

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle von Piperidiniumglutarat, Piperidiniumpimelat oder Dihexylammonium- $\alpha,\alpha$ -dimethylsuccinat verwendet wurden.

### Beispiel 12

5000 g eines Polyäthylens hoher Dichte (0,961) und einem Schmelzindex von 4 wurden mit 20 g Diamylammoniummaleat vermischt, worauf aus der Mischung etwa 3,2 mm lange Tabletten durch Auspressen aus einem Extruder hergestellt wurden. Diese Tabletten wurden zu flachen Scheiben eines Durchmessers von 101,6 mm verpreßt. Zu Vergleichszwecken wurden Scheiben aus dem Polyäthylen, ohne Diamylammoniummaleat hergestellt. Die Scheiben wurden zunächst 48 Stunden altern gelassen. Es zeigte sich, daß nur 25% der aus dem das Diamylammoniummaleat enthaltenden Polyäthylen hergestellten Scheiben ihre Form verändert hatten, wohingegen sich 80% der Scheiben aus dem Polyäthylen ohne Zusatz verzogen oder gekrümmt hatten.

Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle von Diamylammoniummaleat, Tributylammoniumfumarat oder Dimethylammoniumazelat verwendet wurde, während bei Zusatz von Kalium- oder Lithiummaleat oder -azelat ziemlich unhomogene und verhältnismäßig unwirksame Dispersionen erhalten wurden.



Beispiel 19

1000 g isotaktisches Polybuten-1 mit einem Schmelzindex von 2,3 (190°C; 2,16 kg) und einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von 122°C wurden mit 20 g Piperidiniumsuberat vermischt. Die Mischung wurde abgekühlt und granuliert, worauf aus dem Granulat Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen und thermischen Eigenschaften gespritzt wurden. Die in der Tabelle XI zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen die beträchtliche Verbesserung, die durch die Verwendung von Piperidiniumsuberat in dem Polybuten im Vergleich zu dem kristallisationsbeschleunigerfreien Polymeren erhalten wird.

Tabelle XI

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	<u>Poly(buten-1)</u>	
			mit Piperidiniumsuberat	ohne
Härte (shore D)	-	D-Durometer	68	63
Zugfestigkeit an der Streckgrenze (tensile yield strength)	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D 638	770	693
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D 747	8610	7490
Formbeständigkeit in der Wärme, Temperatur	°C	-	125	120

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle von Piperidiniumsuberat, Pyridiniumsuccinat oder Cyclohexylammoniummethyilsuccinat verwendet wurde.

Beispiel 20

Ein in zwei Stufen hergestelltes stereoreguläres, zu 80 Gew.-% aus Propylen- und zu 20 Gew.-% aus 1-Buten-Einheiten bestehendes Mischpolymerisat wurde hergestellt, indem zunächst aus Propylen ein stereoreguläres Homopolymerisat hergestellt wurde, worauf das nicht umgesetzte Propylen entfernt und die Polymerisation nach Zugabe von 1-Buten fortgesetzt wurde. 500 g des erhaltenen Blockmischpolymerisats wurden dann mit 0,5 g Dibutylammoniumadipat vermischt. Aus einem Teil der homogenen granulierten Mischung wurde eine etwa 1,5 mm (60 mil) dicke Scheibe von 38,1 mm Durchmesser gepreßt, deren Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0$ :  $I_1^0$ ) gemessen wurde. Diese betrug 3,20, während eine entsprechende, aus dem gleichen Polymeren, jedoch ohne einen Zusatz der Dibutylammoniumadipats hergestellte Scheibe mit einer Durchlässigkeit von 1,12 besaß.

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des Dibutylammoniumadipats 0,25% Piperidiniummuconat oder Dibutylammoniumglutarat verwendet wurde.

Beispiel 21

Ein niedrigviskoses, stereosymmetrisches, zu 55 Gew.-% aus Propylen- und zu 45 Gew.-% aus 1-Buteneinheiten bestehendes Mischpolymerisat mit einer Eigenviskosität von 0,35 wurde in geschmolzenem Zustand mit 0,05 Gew.-% Isobutylammoniumpimelat vermischt,

009822/1845

BAD ORIGINAL

worauf aus der Mischung bei 190°C unter Verwendung eines beheizten Rakelmessers Filme gegossen wurden, die in kaltem Wasser abgeschreckt wurden. Die Filme besaßen eine Nachklebezeit von 15 Sekunden, im Vergleich zu 45 Sekunden für keinen Kristallisationsbeschleunigerzusatz enthaltende Filme. Das Isobutylammoniumpimelat enthaltende Propylen-Buten-(1)-Mischpolymerisat eignet sich daher vorzüglich für die Herstellung von Bahnen, wie z.B. Vorhangstoffen für das das keinen Kristallisationsbeschleuniger enthaltende gleiche Polymere infolge seiner langen Nachklebezeit nur sehr schlecht <sup>es</sup> eignet ist, weil z.B. entsprechende Bahnen, die während der Herstellung der Vorhangstoffe aneinander vorbeigeführt werden, leicht miteinander verkleben.

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des Isobutylammoniumpimelats Octylammoniummaleat oder tert. Butylammonium- $\alpha$ -methyladipat verwendet wurde. Entsprechend günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn die genannten Verbindungen einem Propylen-Penten-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis von 65 : 35 oder einem Propylen-Octen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis von 70 : 30 als Kristallisationsbeschleuniger zugesetzt wurden.

#### Beispiel 22

2 kg pulverförmiges Poly(4-methyl-penten-1) mit einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von

240°C und einer Eigenviskosität, gemessen in Tetralin bei 145°C, von 1,5 wurden trocken mit 20 g Methylbenzylammoniumsebazat vermischt, worauf aus der geschmolzenen Mischung ein etwa 1,6 mm dicker Stab gepreßt wurde, der dann zu etwa 4,8 mm langen Tabletten zerschnitten wurde. Diese Tabletten wurden einer Schmelzspinnvorrichtung mit einer Spinndüse zugeführt, aus der ein endloser Faden, der praktisch keine Spinnspannung aufwies, gesponnen wurde. Während des Spinnens wurde der Faden in Eiswasser abgeschreckt und anschließend im Verhältnis 12 : 1 mittels eines Streckzylinders, der auf eine Temperatur von 115°C beheizt wurde, verstreckt. Die Eigenschaften dieses Fadens sind in der folgenden Tabelle XII in Spalte A zusammengestellt, während in Spalte B (der Tabelle) die entsprechenden Eigenschaften eines auf die gleiche Weise aus demselben Polymeren ohne Zusatz von Methylbenzylammoniumsebacat hergestellten Fadens zusammengestellt sind.

Tabelle XII

<u>Eigenschaften</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Denier	34	20
Reißfestigkeit, g/Denier	1,45	0,7
Dehnung, %	50	57
Elastizitätsmodul, g/Denier	15	7

Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle des Methylbenzylammoniumsebacats, Didecylammoniummesaconat oder Diäthylammoniumglutaconat verwendet wurden.

### Beispiel 23

Wie in Beispiel 16 beschrieben, wurden 100 g eines zu 15 Gew.-% aus Äthylen- und zu 85 Gew.-% aus Propyleneinheiten bestehenden und in 2 aufeinanderfolgenden Stufen hergestellten Blockmischpolymerisats mit 1,0 Dibutylammoniumsuccinat vermischt, worauf aus der homogenen Mischung eine etwa 1,5 mm dicke Platte gepreßt wurde, deren Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0 : I_1^0$ ) gemessen wurde. Diese betrug 3,60 gegenüber nur 1,06 für eine aus dem gleichen Mischpolymerisat, jedoch ohne einen Zusatz von Dibutylammoniumsuccinat hergestellte Scheibe.

### Beispiel 24

100 g Polypropylen mit einer Eigenviskosität in Tetralin bei 145°C gemessen, von 1,8 und einer Dichte von 0,909 wurden mit 1,0 g einer Hexamethylphosphorsäuretriamid und p-tert.-Butylbenzoesäure im Verhältnis 1 : 1 enthaltenden Komplexverbindung gemischt. Aus einem Teil der homogenen Mischung wurde dann eine etwa 1,5 mm (60 mil) dicke Scheibe gepreßt, deren Lichtdurchlässigkeit gemessen wurde. Ferner wurden aus einem anderen Teil dieser Mischung Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen und thermischen Eigenschaften hergestellt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Spalte A der folgenden Tabelle XIII zusammengestellt. Zum Vergleich wurden weiterhin Scheiben und Prüfkörper aus einer 1% Natrium-p-tert.-butylbenzoat enthaltenden Mischung des gleichen Polypropylens und aus diesem selbst, d.h. ohne jeden Zusatz, hergestellt. Die hierfür erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Spalte C, bzw. B der Tabelle aufgeführt.

009822/1846

BAD ORIGINAL

Tabelle XIII

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	Polypropylenformmass:		
			A	B	C
Lichtdurchlässigkeit	-	Bestimmung von $I_0:I_1$	12,5	1,09	2,10
Kristallisationstemperatur	°C	therm. Diff. analyse	140	124	145.
Wärmeformbeständigkeit, Temperatur	°C	-	162	154	158
Zugfestigkeit an der Streckgrenze (tensile yield)	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D638	434	385	406
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D747	13790	11550	12250
Rockwellhärte, R-Skala	-	ASTM-D785	99	99	99
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C (Izod)	ft.-lb/in.	ASTM-256	1,0	0,7	0,6

Aus den in der Tabelle zusammengestellten Ergebnissen geht überzeugend hervor, daß sowohl die Klarsichtigkeit als auch viele sonstige physikalische Eigenschaften des Polypropylens durch den Zusatz eines Kristallisationsbeschleunigers beträchtlich verbessert werden.

Gleich günstige Ergebnisse wurden auch bei Verwendung eines 5% eines Triperidinophosphinoxid-p-Isopropylbenzoesäurekomplexes oder eines Hexabutylphosphorsäuretriamid-p-Toluylsäurekomplexes an Stelle des Hexamethylphosphorsäuretriamid-p-tert.butylbenzoesäurekomplexes enthaltenden Polypropylens erhalten, während Versuche, eine homogene Mischung aus Polypropylen und dem bekannten Kristallisationsbeschleuniger, Natrium-p-tert.-butylbenzoat herzustellen, erfolglos blieben. Teilchen dieses Salzes waren ge-

009822/1845

BAE ORIGINAL

wöhnlich bereits mit bloßem Auge, stets jedoch unter einem Mikroskop oder bei Betrachten der Probe im Röntgenlicht erkennbar. Hingegen wurden mit den Kristallisationsbeschleunigern gemäß der Erfindung in jedem Falle absolut homogene Mischungen erhalten und selbst im Röntgenlicht konnten diskrete Teilchen nicht festgestellt werden.

### Beispiel 25

200 g gewöhnliches Hochdruckpolyäthylen mit einer Dichte von 0,916 wurden mit 1 g einer Hexabutylphosphorigsäuretriamid und p-Isopropylbenzoesäure im Verhältnis 1 : 1 enthaltenden Komplexverbindung vermischt, worauf aus der Mischung bei etwa 182°C ein dünner Schlauch von etwa 0,025 mm (0,9-1,0 mil) Wandstärke gepreßt wurde. Die Eigenschaften des Schlauches sind in der folgenden Tabelle XIV in Spalte A zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurde aus dem keinen Zusatz eines Kristallisationsbeschleunigers enthaltenden Polyäthylen ein Schlauch hergestellt, dessen physikalische Eigenschaften in Spalte B der folgenden Tabelle XIV zusammengestellt sind.

Tabelle XIV

Eigenschaften	Einheit	Prüfverfahren	Polyäthylen-Formmasse	
			A	B
Dichte	g/ml	ASTM-D 1505	0,923	0,916
Kleben bei 23°C (natural blocking)	g	-	22	39
Schleier	%	ASTM-D 1003	3	11
Glanz bei 45°	%	-	82	55

009822/1845

BAD ORIGINAL

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die sehr beträchtliche Verbesserung der Klarsichtigkeit und die beträchtliche Verringerung der Neigung zum Nachkleben, die durch einen Zusatz des erfindungsgemäß verwendeten Kristallisationsbeschleunigers erreicht wird.

Gleich günstige Versuchsergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle der beschriebenen Komplexverbindung entweder eine N,N-Dimethylacetamid und p-n-Butylbenzoesäure oder eine N,N-Dimethylformamid und p-tert.-Butylbenzoesäure enthaltende Komplexverbindung verwendet wurde.

#### Beispiel 26

5000 g Polyäthylen (Dichte 0,961) mit einem Schmelzindex von 4 wurden mit 17 g eines aus N-tert.-Butylbenzamid und p-tert.-Butylbenzoesäure im Verhältnis 1:1 bestehenden Komplexes vermischt, worauf aus der Mischung Tabletten von etwa 3,2 mm Länge gepreßt wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Scheiben ohne Kristallisationsbeschleuniger hergestellt. Die Scheiben wurden 48 Stunden altern gelassen. Es zeigte sich, daß sich nur 3% der gesamten aus der vorliegenden Kristallisationsbeschleuniger enthaltenden Polyäthylennischung hergestellten Scheiben verzogen hatten, gegenüber 86% der aus dem keinen Kristallisationsbeschleuniger enthaltenden Polyäthylen hergestellten Scheiben.



Entsprechende Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des N-tert.-Butylbenzamid-p-tert.-Butylbenzoesäurekomplexes ein N-Benzylacetamid-p-Isobutylbenzoesäure oder ein N-Methyl-N-phenylacetond-p-isopropylbenzoesäure-Komplex verwendet wurde. Wurden dagegen Kalium- oder Lithium-o-toluat, bzw. das entsprechende p-tert.-Butylbenzoatsalz in das Polyäthylen eingemischt, so wurden stets Dispersionen schlechter Qualität erhalten.

### Beispiel 27

1000 g isotaktisches Poly(buten-1) mit einem Schmelzindex von 2,3 (190°C; 2,16 kg) und einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von 122°C wurden mit 18 g eines N,N'-Dimethylharnstoff- und p-Toluylsäure-Komplexes vermischt, worauf die Mischung abgekühlt, granuliert und aus dem Granulat Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen und thermischen Eigenschaften gespritzt wurden. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind zusammen mit denjenigen, die an Prüfkörpern bestimmt wurden, die aus dem keinen Kristallisationsbeschleuniger enthaltenden Poly-(buten-1) hergestellt wurden, in der Tabelle XV in Spalte A, bzw. B zusammengestellt.

Tabelle XV

Eigenschaft	Einheit	Prüfverfahren	Poly(buten-1)-Formmasse	
			A	B
Härte (shore D)	-	D-Durometer	68	63
Zugfestigkeit an der Streckgrenze	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D 638	742	693
Steifigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM-D 747	9940	7490
Formbeständigkeit in der Wärme, Temperatur	°C	009822 / 1845	127	120

Entsprechende Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des N,N'-Dimethylharnstoff-p-Toluylsäurekomplexes ein aus N,N-Di-tert.-butylharnstoff und 1-Naphthoesäure oder aus Tripiperidinophosphinoxid und p-Toluylsäure bestehender Komplex verwendet wurde.

#### Beispiel 28

Ein zu 80 Gew.-% aus Propylen- und zu 20 Gew.-% aus Buten-(1)-Einheiten bestehendes stereoreguläres Propylen-1-buten-Blockmischpolymerisat wurde, wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt. 500 g des Blockmischpolymerisats wurden dann mit 0,5 g eines Hexaäthylphosphorsäuretriamid-p-Isobutylbenzoesäurekomplexes vermischt. Ein Teil der Mischung wurde dann zu einer etwa 1,5 mm starken Scheibe von 38,1 mm Durchmesser gepreßt. Die Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0 : I_1^0$ ) der Scheibe betrug 4,78, im Vergleich zu nur 1,12 bei einer Scheibe aus dem keinen Kristallisationsbeschleuniger enthaltendem Polymeren.

Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des Hexaäthylphosphorsäuretriamid-p-Isobutylbenzoesäurekomplexes 0,25% eines O,O-Diäthyl-N,N-dihexylphosphoramidat-2-Naphthoesäurekomplexes oder eines O,O-Diäthyl-N,N-dibutylphosphoramidat-o-Toluylsäurekomplexes verwendet wurde.

### Beispiel 29

Ein niedrigviskoses stereosymmetrisches, zu 55 Gew.-% aus Propylen- und zu 45 Gew.-% aus Buten-(1)-Einheiten bestehendes Mischpolymerisat mit einer Eigenviskosität von 0,35 wurde aufgeschmolzen und mit 2 Gew.-% eines O-Butyl-di,di,di,di-tetraoctylphosphordiamidit-p-Toluylsäurekomplexes vermischt. Aus der homogenen Mischung wurde dann bei einer Temperatur von 190°C ein Film gegossen, wobei ein geheiztes Rakelmesser verwendet und der gegossene Film in kaltem Wasser abgeschreckt wurde. Dieser Film besaß eine Nachklebezeit von 20 Sekunden, im Vergleich zu 45 Sekunden eines Filmes, der keinen Kristallisationsbeschleuniger enthielt.

Entsprechende Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des in diesem Beispiel verwendeten Komplexes ein Hexaäthylphosphorsäuretriamid-p-tert-Butylbenzoesäurekomplex verwendet wurde. Ähnliche Versuchsergebnisse wurden ferner erhalten, wenn die Komplexe einem Propylen-Hexen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis 60 : 40 oder einem Propylen-Decen-(1)-Mischpolymerisat im Verhältnis 70 : 30 zugesetzt wurden.

### Beispiel 30

2000 g pulverförmiges Poly-(4-methyl-1-penten) mit einem durch thermische Differentialanalyse bestimmten Schmelzpunkt von 240°C und einer Eigenviskosität, gemessen in Tetralin bei 145°C, von

009822/1845

BAD ORIGINAL

1,5 wurden trocken mit 20 g eines Hexamethylphosphorsäuretri-  
 amid-p-Isobutylbenzoesäurekomplexes vermischt. Die Mischung  
 wurde dann aus der Schmelze zu einem dünnen Stab von etwa 1,6 mm  
 Durchmesser ausgepreßt, der anschließend zu etwa 4,8 mm langen  
 Tabletten zerschnitten wurde. Die Tabletten wurden dann mittels  
 eines Extruders zu einem endlosen Faden versponnen, der in Eis-  
 wasser abgeschreckt und anschließend über einem auf einer Tem-  
 peratur von 115°C gehaltenem Streckzylinder im Verhältnis 12 : 1  
 verstreckt wurde. Die Eigenschaften dieses Fadens bei 30°C sind  
 in der Tabelle XVI unter Ziffer A zusammengestellt. Unter Ziffer  
 B sind die Eigenschaften eines zu Vergleichszwecken hergestell-  
 ten Fadens ohne Kristallisationsbeschleuniger zusammengestellt.

Tabelle XVI

<u>Eigenschaft</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Denier	23	23
Reißfestigkeit, g/Denier	1,89	0,7
Dehnung, %	42	57
Elastizitätsmodul, g/Denier	20	7

Gleich günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle  
 des Hexamethylphosphorsäuretri-amid-p-Isobutylbenzoesäurekom-  
 plexes ein aus n-Benzylacetamid und p-n-Butylbenzoesäure be-  
 stehender Komplex verwendet wurde.

### Beispiel 31

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde eine einen Kristallisationsbeschleuniger enthaltende Poly- $\alpha$ -olefin-Formmasse hergestellt, wobei jedoch diesmal an Stelle des Polypropylens ein in 2 Stufen hergestelltes Blockmischpolymerisat, das zu 83 Gew.-% aus Propylen- und zu 17 Gew.-% aus Äthylen-Einheiten bestand und an Stelle von Dibutylammonium-p-tert.-butylbenzoat ein aus Hexamethylphosphorsäuretriamid und p-tert.-Butylbenzoesäure bestehender Komplex verwendet wurde. Aus der erhaltenen homogenen Mischung wurde eine Platte gepreßt, deren Lichtdurchlässigkeit ( $I_0^0 : I_1^0$ ) gemessen wurde. Durch den Zusatz des Komplexes wurde die Lichtdurchlässigkeit gegenüber einer Platte ohne Komplex von 1,06 auf 3,75 erhöht.

Gleich günstige Versuchsergebnisse wurden erhalten, wenn an Stelle des beschriebenen Komplexes ein aus N,N,N',N'-Tetramethylphenylphosphorsäurediamid und p-tert.-Butylbenzoesäure oder aus N,N-Dibutyl-di-phenylphosphinsäureamid und p-Isopropylbenzoesäure bestehender Komplex verwendet wurde.

### Beispiel 32

100 g Polypropylen mit einer Eigenviskosität, gemessen in Tetralin bei 145°C von 1,8 und einer Dichte (conditioned density) von 0,909 wurden auf einem Gummi-Walzwerk mit 1,0 g p-Azoxyanisol vermischt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine sog.

nematogene Verbindung, die zwischen  $117^{\circ}$  und  $136^{\circ}\text{C}$  eine nematische Mesophase zeigt. Die erhaltene Mischung war praktisch unhomogen. Eine aus der Mischung gepreßte Platte war undurchsichtig. Wie sich durch thermische Differentialanalyse zeigen ließ, hatte das p-Azoxyanisol praktisch keine Wirkung auf die Kristallisationstemperatur des Propylens. Damit übereinstimmend zeigten die physikalischen Eigenschaften der das Azoxyanisol enthaltenden Polypropylenmischung keinerlei Verbesserungen gegenüber dem unmodifizierten Polypropylen.

# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Formmassen aus mindestens teilweise kristallinen Poly- $\alpha$ -olefinen mit einem Gehalt an Kristallisationsbeschleunigern, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kristallisationsbeschleuniger etwa 0,05 bis 10,0 Gew.-% einer metallfreien, bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts des Poly- $\alpha$ -olefins in flüssig-kristallinem Zustand vorliegenden organischen Verbindung enthalten.

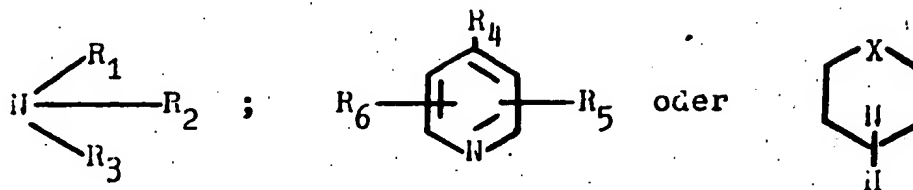
2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kristallisationsbeschleuniger eine organische Verbindung der Formel:



enthalten, worin bedeuten:

R einen alkylsubstituierten Phenylrest und

A einen Rest der Formeln:



worin die Substituenten

$R_1, R_2, R_3$  Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen oder Arylresten

009822/1845

BAD ORIGINAL

und die Substituenten

$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4

Kohlenstoffatome darstellen und

X ein Methylen- oder Märest oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet.

3. Formmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Poly- $\alpha$ -olefin Polyäthylen, Polypropylen, ein Propylen-Buten-(1)-Mischpolymerisat, ein Propylen-Äthylen-Mischpolymerisat, Poly(buten-1) oder Poly(4-methyl-1-penten) enthalten.

- . -

BAD ORIGINAL

009822/1845

✓C